

REC'D 04/000 49

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

REC'D 30 AUG 2004
WIPO PCT

ČESKÁ REPUBLIKA

ÚŘAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ

potvrzuje, že

SPOLEK PRO CHEMICKOU A HUTNÍ VÝROBU, A.S., Ústí nad Labem, CZ

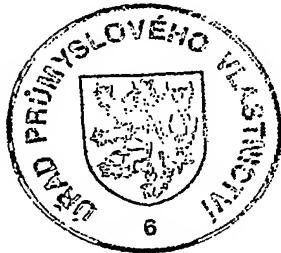
podal(i) dne 1.9.2003

přihlášku vynálezu značky spisu **PV 2003-2346**

a že připojené přílohy se shodují úplně
s původně podanými přílohami této přihlášky.



Za předsedu: Ing. Jan Mrva



BEST AVAILABLE COPY

Název

Způsob přípravy dichlorpropanolů z glycerinu

Oblast techniky

Vynález spadá do oblasti technologie výroby epichlorhydrinu, obor chemické inženýrství. Epichlorhydrin je důležitá surovina pro výrobu epoxidových pryskyřic, synthetických elastomerů, klížidel pro papírenský průmysl a podobně.

Dosavadní stav techniky

Při průmyslové výrobě epichlorhydrinu se celosvětově majoritně využívá technologie sestávající z:

- radikálové vysokoteplotní substituční chlorace propenu na allylchlorid,
- přípravy dichlorpropanolů adicí kyseliny chlorné na allylchlorid,
- dehydrochlorace dichlorpropanolů vodným roztokem alkálie na epichlorhydrin.

Základní rysy této technologie jsou především:

- relativně průměrný úhrnný výtěžek synthézy na vstupní propylen cca 73%,
- nízký výtěžek synthézy na chlor cca 38%,
- vysoká jednicová spotřeba energie,
- vysoký jednicový objem odpadních vod cca. 35 m³/t epichlorhydrinu, znečištění AOX (Adsorbovatelné Organické Halogenidy), RAS (Rozpuštěné Anorganické Soli) a CHSK (Chemická Spotřeba Kyslíku),
- použití nebezpečného propenu a odpařeného chloru v procesu.

Pouze minoritně je ve světě používána technologie firmy Showa-Denko (např. USP 5,011,980, USP 5,227,541 nebo USP 4,634,784) sestávající z:

- palladiem katalyzované oxidace propenu kyselinou octovou na allylacetát,
- katexem katalyzované hydrolýzy allylacetátu na allylalkohol,
- katalytické chlorace allylalkoholu na dichlorpropanol,
- alkalické dehydrochlorace dichlorpropanolu na epichlorhydrin.

V obou případech jsou základní výchozí suroviny propen, chlor a alkálie např. hydroxid vápenatý popř. sodný.

Z důvodu ekonomických, ekologických a bezpečnostních se tedy celosvětově hledají nové synthetické cesty. Již několik let jsou prováděny pokusy o zvládnutí procesu katalytické přímé oxidace allylchloridu na epichlorhydrin peroxidem vodíku popřípadě organickými hydroperoxydy za použití katalyzátorů na bázi titanových silikalitů (např. USP 5,466,835, USP 6,187,935, USP 6,288,248, nebo USP 6,103,915), ale dosud bez komerční aplikace.

Jedna z možných dalších synthetických cest je známa z počátku 20. století a jejím principem je katalytická hydrochlorace glycerinu pomocí bezvodého chlorovodíku dle německého patentu Boehringer, C.F. und Sohne: Verfahren zur Darstellung von Mono- und Dichlorhydrin aus Glycerin und gasförmiger Salzsäure, Waldhof b.Mannheim DE, Patent Nr.197308, 1906

Principem je reakce glycerinu a chlorovodíku za přítomnosti karboxylových kyselin jako katalyzátoru za tvorby 1,3-dichlor-2-propanolu a vody. Popisovaná reakce je vedena v kapalné fázi při teplotách okolo 100°C. Tlak může být atmosférický nebo zvýšený pro zvýšení rozpustnosti plynného HCl do reakční směsi. Optimální koncentrace homogenního katalyzátoru kyseliny octové je cca. 1-2%hm, při vyšších se ve zvýšené míře tvoří organické octany, snižující výtěžky. Kromě kyseliny octové jsou v patentu zmínovány i další karboxylové kyseliny, zkoušena byla propionová. Publikovaný výtěžek vsádkového uspořádání bez oddělování vody kontrolním přepočtem vychází cca. 75%. Základním problémem je odstraňování reakční vody pro posunutí rovnováhy ve směru vznikajícího dichlorpropanolu. V patentu je zmínováno diskontinuální destilační oddělování reakční vody, tedy po každém reakčním kroku se reakční voda spolu s nezreagovaným rozpuštěným chlorovodíkem oddestiluje. V provozním měřítku takový způsob nepřichází do úvahy z důvodu vysokých ztrát chlorovodíku, nutnosti několika

reakčních vsádkových stupňů s dlouhou dobou zdržení řádově jednotky až desítky hodin a tudíž vysokými nároky na velikost aparátů, logistiku surovin a produktů, sanaci odpadních proudů, hygienu práce apod.

Z těchto důvodů byl vyvinut způsob kontinuální přípravy směsi 1,3-Dichlor-2-propanolu a 2,3-Dichlor-1-propanolu vyznačující se vysokou konverzí vstupních surovin, vysokým výtěžkem produktů a vysokou selektivitou reakčního systému.

Podstata vynálezu

Způsob vysoce selektivní katalytické hydrochlorace glycerinu na produkt 1,3-Dichlor-2-propanol a 2,3-Dichlor-1-propanol (dále dichlorpropanol) vyznačující se tím, že je směs vstupního glycerinu o obsahu glycerinu minimálně 50%hm., s výhodou 80 až 100%hm., a katalyzátoru karboxylové kyseliny, s výhodou kyseliny octové, podrobena hydrochloraci plynným chlorovodíkem v kontinuálně pracujícím jednostupňovém cirkulačním reaktoru nebo kaskádě průtočných reaktorů typu kapalina-plyn. Pro dosažení příznivých konverzí vstupujícího glycerinu na produkt dichlorpropanol je kromě přítomnosti katalyzátoru také nutné z důvodu chemické rovnováhy odstraňovat reakční vodu z reakčního prostředí, s výhodou destilací za sníženého tlaku.

V případě cirkulačního reaktoru jsou do externí cirkulace před vlastní reaktor dávkovány suroviny glycerin, chlorovodík a katalyzátor kyselina octová a pro primární odběr produktu dichlorpropanolu a reakční vody je zařazeno do cirkulace destilační zařízení, s výhodou destilační kolona pracující za sníženého tlaku. Zbylé bilanční množství reakční směsi je také sekundárně odebíráno z cirkulace a po regeneraci produktu dichlorpropanolu a reaktivního meziproduktu monochlorpropandiolu, které jsou vráceny do reakce, je zbytek obsahující směs nežádoucích produktů dále zpracován. Regenerace může být s výhodou provedena destilací za sníženého tlaku, kde jako destilační zbytek odcházejí nežádoucí výševroucí odpadní produkty.

V případě kaskády průtočných reaktorů je počet členů kaskády v rozmezí jeden až pět, s výhodou tří. Surovina glycerin, chlorovodík a katalyzátor kyselina octová jsou dávkovány do prvního členu kaskády, do dalších členů se potom dávkují chlorovodík a doplněk úbytku katalyzátoru. Destilace reakční vody je vždy zařazena mezi jednotlivé členy kaskády. Po oddestilování reakční vody a části produktu dichlorpropanolu je destilační zbytek podroběn hydrochloraci v dalším členu kaskády. Z destilačního zbytku po destilaci reakční vody a dichlorpropanolu z posledního členu kaskády je účelné pro zvýšení úhrnného výtěžku regenerovat dichlorpropanoly a reaktivní meziprodukty monochlorpropandioly. Regeneraci lze s výhodou realizovat destilací za sníženého tlaku, kde se jako destilační zbytek oddělí výševroucí odpadní produkty a jako destilát dichlorpropanoly a monochlorpropandioly, recyklované zpět do reaktoru, s výhodou do prvního členu kaskády.

Pro vlastní průběh reakce lze volit obecně jakýkoliv reaktor pro reakci typu kapalina-plyn jako jsou reaktory s míchadlem, věž (kolona) s probublávanou vrstvou kapaliny, kolony s různými druhy výplní pro styk kapalina-plyn, reaktory s ejektory.

Pro dispergaci plynného chlorovodíku lze použít jakékoliv dispergační zařízení jako jsou trysky, děrované desky či trubky, mikropórézní desky, ejektory.

Tlak v reaktorech může být atmosférický nebo zvýšený pro lepší rozpustnost chlorovodíku do reakční směsi. Teplota v reaktorech se může pohybovat v rozmezí 70-140°C, s výhodou 100-110°C.

Úhrnnou střední dobu zdržení systému lze volit v rozmezí 5-40 hodin dle požadované celkové konverze glycerinu a celkovém výtěžku produktu dichlorpropanolu.

Pro destilaci za sníženého tlaku pro separaci reakční vody lze použít jakékoliv zařízení pro destilace jako jsou odparky různých konstrukcí s nebo bez zdroje tepla, rektifikační kolony s různými druhy náplní jako jsou patra, strukturované výplně, sypané výplně.

Jako zařízení pro regenerační destilaci lze použít obecně známé aparáty pro destilaci, např. různé druhy odpárek nebo destilačních systémů.

Alternativně může být surovina glycerin nahrazena monochlorpropandiolem (zejména 3-chlor-1,2-propandiolem), připraveným jinými synthetickými cestami, např. vysokoteplotní tlakovou hydrochlorací glycerinu roztokem kyseliny chlorovodíkové.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Dle popsané podstaty vynálezu byl proveden následující experiment. Do cirkulačního kolonového reaktoru tvořeného vertikálním válcem s externí cirkulací reakční směsi byly do externí cirkulace před vlastní reaktor kontinuálně dávkována surovina glycerin s obsahem kyseliny octové v množství 5 kg/h. Plynný chlorovodík byl dávkován přímo do spodu reaktoru přes klasická dispergační zařízení v množství 4,55 kg/h. Do externí cirkulace byla za reaktor zařazena rektifikační vakuová kolona, jako destilát byla odebírána směs produktu dichlorpropanolu, reakční vody a zbytku chlorovodíku v množství 9,28 kg/h. Destilační zbytek byl čerpán zpět do reaktoru. Zbylé bilanční množství reakční směsi bylo také odebíráno z cirkulace za rektifikační kolonou v množství 1,4 kg/h a toto bylo podrobeno vakuové destilaci na odparce za účelem regenerace produktu dichlorpropanolu a reaktivního meziproduktu monochlorpropandiolu, které byly vráceny zpět do reakce v množství 1,23 kg/h spolu se surovinou glycerinem. Destilační zbytek z regenerace, obsahující směs nežádoucích produktů, byl jímán jako odpad do zásobníku. Základní parametry a výsledky pro ilustraci uvádí následující tabulka:

Parametr	
Teplota reakce	106°C
Tlak v reaktoru	101-140kPa
Konverze glycerinu	99,84%
Výtěžek 1,3-Dichlor-2-propanolu+2,3-dichlor-1-propanolu	95,6%

Příklad 2

Dle popsané podstaty vynálezu byl proveden následující experiment. Byla sekvenčně modelována kaskáda průtočných reaktorů s počtem reaktorů kaskády 3 bez koncové regenerace reaktivního meziproduktu monochlorpropadiolu. Surovina glycerin s obsahem kyseliny octové byla kontinuálně dávkována do prvního členu kaskády – věžovitého reaktoru typ kapalina-plyn, chlorovodík přes klasická dispergační zařízení tamtéž. Produkt obsahující směs dichlorpropanolů, monochlorpropadiolů a ostatních bočních produktů byl jímán do zásobníku. Po zvolené době kontinuálního chodu byla reakce přerušena, produkt byl podroben vakuové jednostupňové rovnovážné destilaci pro oddestilování reakční vody, části dichlorpropanolu a přebytku chlorovodíku. Destilační zbytek byl poté použit jako nástřik do dalšího členu sekvenčně modelované kaskády. Výstupem celého systému byly destiláty spolu s reakční směsí z posledního členu kaskády. Základní parametry a výsledky 3-členné kaskády pro ilustraci uvádí následující tabulka:

Parametr	
Teplota reakce	95°C
Tlak	101kPa
Konverze glycerinu	99,9%
Výtěžek 1,3-Dichlor-2-propanolu+2,3-dichlor-1-propanolu	83,1%

Patentové nároky

1. Způsob vysoce selektivní katalytické hydrochlorace glycerinu na produkt 1,3-Dichlor-2-propanol a 2,3-Dichlor-1-propanol vyznačující se tím, že je směs vstupního glycerinu o obsahu glycerinu minimálně 50%hm., s výhodou 80 až 100%hm., a katalyzátoru karboxylové kyseliny, s výhodou kyseliny octové, podrobena hydrochloraci plynným chlorovodíkem v kontinuálně pracujícím reaktoru nebo reaktorech za reakčních teplot v rozmezí 70-140°C, s výhodou 100-110°C.
2. Způsob dle bodu 1 vyznačující se tím, že je surovina glycerin nahrazena 3-chlor-1,2-propandiolem a 2-chlor-1,3-propandiolem, které byly připraveny odlišným způsobem nebo za odlišných podmínek, než je uvedeno v bodě 1.
3. Způsob dle bodu 1 až 2, kde reakce probíhá v jednostupňovém cirkulačním reaktoru, kde je do externí reaktorové cirkulace zařazeno destilační oddělování reakční vody spolu s částečným nebo úplným primárním odběrem produktů dichlorpropanolů.
4. Způsob dle bodu 3, kde je sekundární odběr z externí cirkulace podroběn destilaci za sníženého tlaku za účelem oddělení výševroucích odpadních produktů jako destilačního zbytku a do reaktoru recyklovaných dichlorpropanolů a monochlorpropandiolů jako destilátu.
5. Způsob dle bodu 1 až 2, kde reakce probíhá v kaskádě průtočných reaktorů s počtem členů 1 až 5, s výhodou v kaskádě 3 průtočných reaktorů, kde je reakční voda spolu s částečným odběrem produktů dichlorpropanolů odebírána destilací, zařazenou vždy za jednotlivé reakční stupně kaskády, a destilační zbytek je dávkován do dalšího reaktoru kaskády.
6. Způsob dle bodu 5, kde je reakční směs vystupující z posledního reaktoru kaskády podrobena dvoustupňové destilaci, kde se v prvním stupni oddělí jako destilát reakční voda spolu s produktem dichlorpropanolem a v druhém stupni se jako destilační zbytek oddělí výševroucí odpadní produkty a jako destilát dichlorpropanoly a monochlorpropandioly, recyklované zpět do reaktoru, s výhodou do prvního člena kaskády.

Anotace

Způsob vysoce selektivní katalytické hydrochlorace glycerinu na produkt dichlorpropanol vyznačující se tím, že je směs vstupního glycerinu a katalyzátoru karboxylové kyseliny podrobena hydrochloraci plynným chlorovodíkem v kontinuálně pracujícím jednostupňovém cirkulačním reaktoru nebo kaskádě průtočných reaktorů typu kapalina-plyn.

CZECH REPUBLIC
INDUSTRIAL PROPERTY OFFICE

certifies herewith that
SPOLEK PRO CHEMICKOU A HUTNÍ VÝROBU, A.S.,
Ústí nad Labem, CZ

filed on September 1, 2003

an application of the invention – file No. **PV 2003-2346**

and that the enclosed annexes are identical
with the originally filed annexes of this application

Signature - illegible

On behalf of the President: Ing. Jan Mrva

(Round seal:)

INDUSTRIAL PROPERTY OFFICE
PRAGUE

(Round stamp:)
INDUSTRIAL PROPERTY OFFICE

Method of preparing dichloropropanols from glycerine

Technical Field

This invention relates to the technology of production of epichlorohydrin, the field of chemical engineering. Epichlorohydrin is an important raw material for the production of epoxide resins, synthetic elastomers, sizing agents for paper-making industry and the like.

Background Art

In the industrial production of epichlorohydrin, a technology is mostly worldwide used, which comprises:

- high temperature radical substitutive chlorination of propene to allyl chloride;
- preparation of dichloropropanols by addition of hypochlorous acid to allyl chloride;
- dehydrochlorination of dichloropropanols with an alkali aqueous solution to epichlorohydrin.

The basic features of this technology are, above all:

- relatively mediocre total yield of the synthesis based on the starting propylene of ca. 73 %;
- low yield of the synthesis based on chlorine of ca. 38 %;
- high unit consumption of energy;
- high unit volume of waste water of ca. 35 m³/t of epichlorohydrin, pollution AOX (Adsorbable Organic Halides), DIS (Dissolved Inorganic Salts) and COD (Chemical Oxygen Demand); and
- use of hazardous propene and evaporated chlorine in the process.

The technology of Showa-Denko (e.g., USP 5,011,980, USP 5,227,541 or USP 4,634,784), comprising:

- palladium-catalyzed oxidation of propene with acetic acid to allyl acetate;
- catex-catalyzed hydrolysis of allyl acetate to allyl alcohol;
- catalytic chlorination of allyl alcohol to dichloropropanol;
- alkaline dehydrochlorination of dichloropropanol to epichlorohydrin

is worldwide used to only minor extents.

In both cases, the basic starting materials are propene, chlorine and an alkali, for example calcium hydroxide or sodium hydroxide.

Accordingly, for economic, environmental, and safety reasons, new synthetic routes are being sought worldwide. For several years, attempts have been made to manage a process of direct catalytic oxidation of allyl chloride to epichlorohydrin with hydrogen peroxide, or organic hydroperoxides, with use of catalysts based on titanium silicalites (e.g., USP 5,466,835, USP 6,187,935, USP 6,288,248, or USP 6,103,915) but without any commercial application to date.

One of further possible synthetic routes has been known since the beginning of the 20th century; its principle resides in catalytic hydrochlorination of glycerine by means of anhydrous hydrogen chloride according to the German patent to Boehringer, C.F. und Söhne, Waldhof b. Mannheim: Verfahren zur Darstellung von Mono- und Dichlorhydrin aus Glycerin und gasförmiger Salzsäure, DE Patent No. 197308, 1906.

The principle is a reaction of glycerine with hydrogen chloride in the presence of carboxylic acids as catalysts, providing 1,3-dichloro-2-propanol and water. The said reaction is carried out in the liquid phase under temperatures of around 100 °C. Pressure can be either atmospheric or elevated, for increasing the solubility of gaseous HCl in the reaction mixture. An optimal concentration of the homogeneous acetic acid catalyst is ca. 1 – 2 % by weight; at higher concentrations organic acetates are formed to a greater extent, which lower the yields. Besides acetic acid, the Patent mentions other carboxylic acids, propionic acid having been tested. The published yield of the batch arrangement without separation of water amounts to, in a control recalculation, ca. 75 %. A basic problem is removal of the water of reaction for shifting the equilibrium towards emerging dichloropropanol. The Patent mentions discontinued separation of water, i.e. after each reaction step the water of reaction is distilled off together with unreacted dissolved hydrogen chloride. In industrial scale such a method is not feasible for high losses of hydrogen chloride, the necessity of several batch reaction steps with long residence times of the order of hours to tens of hours, and hence high demands on the size of apparatuses, the logistics of raw materials and products, sanitation of waste streams, labour hygiene and the like.

For these reasons a method of continuous preparation of a mixture of 1,3-dichloro-2-propanol and 2,3-dichloro-1-propanol, characterized by high conversion of the starting materials, high yields of the products and high selectivity of the reaction system has been developed.

Disclosure of Invention

A method of highly selective catalytic hydrochlorination of glycerine into the 1,3-dichloro-2-propanol and 2,3-dichloro-1-propanol product (termed dichloropropanol below) characterized in that a starting glycerine mixture containing at least 50 % by weight, preferably 80 – 100 % by weight, of glycerine, and a carboxylic acid catalyst, preferably acetic acid, is subjected to hydrochlorination with gaseous hydrogen chloride in a continuously operating one-step circulation reactor or in a cascade of continuous flow reactors of the liquid-gas type. For achieving favourable conversions of the starting glycerine to the dichloropropanol product it is also necessary, apart from the presence of a catalyst, to remove the water of reaction from the reaction environment for the reason of chemical equilibrium, preferably by distillation under reduced pressure.

In case of a circulation reactor, the raw materials glycerine, hydrogen chloride and the acetic acid catalyst are fed into external circulation upstream the reactor itself and, for primary collection of the dichloropropanol product and the water of reaction, a distillation device is located in the circulation, preferably a distillation column operated at reduced pressure. The remaining balance of the reaction mixture is also secondarily collected from the circulation and, after recovery of the dichloropropanol product and the monochloropropanediol reactive intermediate, which are returned to the reaction, the residue containing a mixture of undesired products is further processed. The recovery can be advantageously carried out by distillation under reduced pressure, wherein the undesired higher-boiling waste products leave as the distillation residue.

In case of a cascade of the continuous flow reactors the number of members of the cascade ranges from one to five, preferably three. The raw materials glycerine, hydrogen chloride and the acetic acid catalyst are fed into the first member of the cascade; hydrogen chloride and a supplement for the loss of the catalyst are in turn fed into the other members. Distillation of the water of reaction is always located between the individual members of the cascade. After distilling off the water of reaction and a part of the dichloropropanol product the distillation residue is subjected to hydrochlorination in the next member of the cascade. It is advisable, for increasing the total yield, to recover dichloropropanols and the reactive intermediates monochloropropanediols from the distillation residue after distilling off the water of reaction and dichloropropanol from the last member of the cascade. The recovery can

preferably be carried out by distillation under reduced pressure, wherein higher boiling waste products are separated as the distillation residue and the distillate is dichloropropanols and monochloropropanediols, recycled back to the reactor, preferably into the first member of the cascade.

Generally, any reactor for the reaction of the liquid-gas type can be chosen for the reaction itself, such as a stirrer reactor, a bubble tower (column), variously filled columns for the liquid-gas contact, ejector reactors.

For dispersing the gaseous hydrogen chloride, any dispersing means can be used, such as nozzles, perforated plates or pipes, microporous plates, ejectors.

Pressures in the reactors can be atmospheric, or elevated for better solubility of hydrogen chloride in the reaction mixture. Temperatures in the reactors can range between 70 and 140 °C, preferably 100-110 °C.

The total mean residence time of the system can be selected in the range of 5-40 hours according to the required total conversion of glycerine and total yield of the dichloropropanol product.

For the distillation under reduced pressure to separate the water of reaction any device for distillation can be used, such as evaporators of various constructions with or without a source of heat, rectification columns with various internals such as trays, structured packing, random packing.

As devices for recovery distillation, generally known apparatuses for distillation can be used, such as various types of evaporators or distillation systems.

Alternatively, the glycerine feed can be replaced by a monochloropropanediol (especially 3-chloro-1,2-propanediol), prepared by other synthetic routes, such as high-temperature pressure hydrochlorination of glycerine with a solution of hydrochloric acid.

Examples

Example 1

According to the described disclosure of the invention the following experiment was conducted. In a circulation column reactor, consisting of a vertical cylinder with external circulation of the reaction mixture, a feed of glycerine containing acetic acid was fed into the external circulation upstream the reactor itself in the amount of 5 kg/h. Gaseous hydrogen chloride was fed directly into the bottom of the reactor through classical dispersing devices in the amount of 4.55 kg/h. In the external circulation there was inserted a vacuum rectification

column downstream the reactor; a mixture of the dichloropropanol product, the reaction water and the residual hydrogen chloride was collected as the distillate in the amount of 9.28 kg/h. The distillation residue was pumped back to the reactor. The residual balance of the reaction mixture was also collected from the circulation downstream the rectification column in the amount of 1.4 kg/h and this was subjected to vacuum distillation in an evaporator in order to recover the dichloropropanol product and the monochloropropanediol reactive intermediate, which were returned back to the reaction in the amount of 1.23 kg/h together with the glycerine feed. The distillation residue from the recovery, containing a mixture of undesired products, was collected as waste in a tank. The basic parameters and results are illustrated in the following Table:

Parameter	
Reaction temperature	106 °C
Pressure in the reactor	101-140 kPa
Conversion of glycerine	99.84 %
Yield of 1,3-dichloro-2-propanol+2,3-dichloro-1-propanol	95.6 %

Example 2

According to the described disclosure of the invention the following experiment was conducted. A cascade of continuous flow reactors with 3 reactors of the cascade without final recovery of the monochloropropanediol reactive intermediate was sequentially modelled. A feed of glycerine containing acetic acid was continuously fed into the first member of the cascade – a tower reactor of the liquid-gas type, and hydrogen chloride was fed through classical dispersing devices to the same place. The product, containing a mixture of dichloropropanols, monochloropropanediols and other side products, was collected into a tank. After the selected time of continuous run the reaction was interrupted; the product was subjected to one-step equilibrium vacuum distillation to distil off the reaction water, a part of dichloropropanol and excess hydrogen chloride. The distillation residue was then used as injection into the next member of the sequentially designed cascade. The distillates together with the reaction mixture from the last member of the cascade were the output of the whole system. The basic parameters and results of the 3-member cascade are illustrated in the following Table:

Parameter	
Reaction temperature	95 °C

Pressure	101 kPa
Conversion of glycerine	99.9 %
Yield of 1,3-dichloro-2-propanol+2,3-dichloro-1-propanol	83.1 %

Claims

1. A method of highly selective catalytic hydrochlorination of glycerine to the 1,3-dichloro-2-propanol and 2,3-dichloro-1-propanol product, characterized in that a mixed feed of glycerine having the contents of glycerine at least 50 % by weight, preferably 80-100 % by weight, and a carboxylic acid catalyst, preferably acetic acid, is subjected to hydrochlorination with gaseous hydrogen chloride in a continuously operating reactor or reactors at reaction temperatures in the range of 70-140 °C, preferably 100-110 °C.
2. The method according to claim 1, characterized in that the glycerine feed is replaced by 3-chloro-1,2-propanediol and 2-chloro-1,3-propanediol, which were prepared in a different way or under different conditions than mentioned in claim 1.
3. The method according to claims 1-2, wherein the reaction proceeds in a one-step circulation reactor, wherein in the external circulation there is located distillation removal of the water of reaction with partial or complete primary collection of the dichloropropanols products.
4. The method according to claim 3, wherein the secondary collection from the external circulation is subjected to distillation under reduced pressure in order to separate the higher boiling waste products as the distillation residue and the dichloropropanols and monochloropropanediols, recycled to the reactor, as the distillate.
5. The method according to claims 1-2, wherein the reaction proceeds in a cascade of continuous flow reactors having 1-5 members, preferably in a cascade of 3 continuous flow reactors, wherein the water of reaction is collected, together with partial collection of the dichloropropanol products, by distillation, located always downstream the individual reaction steps of the cascade, and the distillation residue is fed into the next reactor of the cascade.
6. The method according to claim 5, wherein the reaction mixture exiting from the last reactor of the cascade is subjected to a two-step distillation, wherein in the first step the water of reaction is separated together with the dichloropropanol reaction product as the distillate and in the second step the higher boiling waste products are separated as the distillation residue and the dichloropropanols and monochloropropanediols are separated as the distillate and are recycled back to the reactor, preferably into the first member of the cascade.

Abstract

A method of highly selective catalytic hydrochlorination of glycerine to the dichloropropanol product, characterized in that a mixed feed of glycerine and a carboxylic acid catalyst is subjected to hydrochlorination with gaseous hydrogen chloride in a continuously operating one-step circulation reactor or a cascade of continuous flow reactors of the liquid-gas type.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.